

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-117579

(43)Date of publication of application : 22.07.1982

(51)Int.Cl.

C09K 3/34  
G02F 1/13  
G09F 9/00  
G09F 9/35

(21)Application number : 56-003389

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 13.01.1981

(72)Inventor : SONEHARA TOMIO  
OKAMOTO NORIHISA  
KANBE SADAO

## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

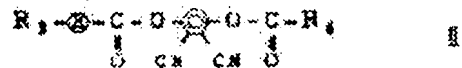
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled stable device having sufficiently high response with low voltage, by using a liquid crystal composition obtained by adding a specific compound to a phenylcyclohexyl carbonate liquid crystal used as a nematic liquid crystal containing dichroic dye and having negative dielectric anisotropy.

CONSTITUTION: A liquid crystal composition consisting of a phenylcyclohexyl carbonate liquid crystal of formula I (R1 and R2 are 1W6C straight chain alkyl) mixed with a novel compound of formula II (R3 and R4 are straight chain alkyl or alkoxy) and pref. further mixed with an optically active substance or a cholesteric liquid crystal, is used in a guest-host liquid crystal display device composed of e.g. a pair of glass plates 1, 2 having

transparent electrode subjected to the perpendicular orientation treatment and a nematic liquid crystal 4 having negative dielectric anisotropy and containing a dichroic dye 3 as a solute. The display device displays information taking advantage of the change in the density and tone of color caused by the application or removal of an electric field between said electrodes.

USE: Wrist watch and electronic calculator.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-117579

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 K 3/34  
G 02 F 1/13  
G 09 F 9/00  
9/35

識別記号

庁内整理番号  
7229-4H  
7448-2H

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 液晶表示装置

⑯ 特 願 昭56-3389  
⑰ 出 願 昭56(1981)1月13日  
⑱ 発 明 者 曾根原富雄  
          諏訪市大和3丁目3番5号株式  
          会社諏訪精工舎内  
⑲ 発 明 者 岡本則久  
          諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内  
⑳ 発 明 者 神戸貞男  
          諏訪市大和3丁目3番5号株式  
          会社諏訪精工舎内  
㉑ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎  
          東京都中央区銀座4丁目3番4  
          号  
㉒ 代 理 人 弁理士 最上務

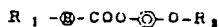
明 細 書

発明の名称

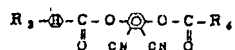
液晶表示装置

特許請求の範囲

(1) 垂直配向処理を施された対向する少なくとも2枚の基板間に、二色性色素を溶解させた誘電異方性が負のネマチック液晶を介在させ、該電極間に電界を印加除去した際の色の濃淡、色調の変化を利用して表示を行なうゲスト-ホスト液晶表示装置に於いて、一般式が、



で与えられるフェニルシクロヘキシルカーボネート系液晶(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数1~6の直鎖状アルキル基)に、一般式が、



で与えられる化合物(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ は直鎖状アルキル基もしくはアルコキシ基)を添加した液晶組成物を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

(2) 光学活性物質、もしくはコレステリック液晶を添加した液晶組成物を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液晶表示装置。

発明の詳細な説明

本発明は二色性色素を含む誘電異方性が負のネマチック液晶を用いたゲスト-ホスト液晶表示装置の改良に関する。

電界印加時に着色する、いわゆるボジ型表示のゲスト-ホスト液晶表示装置として、遷移モーメントの方向が分子軸と直交する色素を用いる方法(特開昭54-111847)、パネル構造を工夫する方法等があるが、数多く製作されているのは負の誘電異方性を持つネマチック液晶と分子軸に平行な遷移モーメントを持つ二色性色素の組合せである。

しかるに、誘電異方性が負のネマチック液晶だけでは誘電異方性の絶対値が小さく、10V以上の高い駆動電圧を必要とする。駆動電圧を下げる方法として公開特許公報、昭54-67578、昭55

72156 に示されるような、負の誘電異方性が大きな添加物を混入させる方法が考えられている。これらの添加物に要求されるのは、大きな負の誘電異方性、被添加液晶の応答性、液晶性を損なわないこと、被添加液晶の安定性を害さないことである。これらを完全に満足する物質は現在のところ得られていないが、使用に耐えうるものは前述の公開特許公報の中に数種類見られるだけである。

このように優れた添加物質の開発が鋭意なされているが、添加される液晶、基板の界面処理についても同時に検討がされなければならない。

本発明の目的は、安定かつ低電圧でも十分な応答性を有するポジ型ゲストホスト液晶表示装置を提供することにある。

本発明は上述の目的を達成するために、一般式が、  

$$R_2-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-R_1$$
OH OH

で与えられる新規な化合物(式中、 $R_1, R_2$  は直鎖状アルキル基もしくはアルコキシ基)を一般式が  $R_1-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-R_2$

従来の誘電異方性が負の液晶は  $V_{sat}$  が高く、フエニルシクロヘキシルカーボネート系液晶でも  $V$  (パネル間ギャップ  $8 \mu$ ) 程度である。

第 1 表に、本発明に基づく代表的液晶組成物の組成を示す。

第 1 表

組成物	組成(重量%)
$n\text{-C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	10.8
$n\text{-C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9$	25.1
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	20.8
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$	22.3
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ <small>CN OH</small>	4.0
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ <small>OH CN</small>	3.0
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{O}-n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ <small>OH OH</small>	10.0
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ <small>CN OH</small>	3.0

第 1 表の組成物の電圧-透過率特性は第 2 図に実験で示したものである。破線のフエニルシクロ

ヘキシルカーボネート系液晶(式中、 $R_1, R_2$  は炭素数 1~6 の直鎖状アルキル基)に添加した液晶組成物を用いたものである。

以下実施例に基づき本発明の詳細な説明をする。

第 1 図に、対向する 2 枚の電極にクロム錯体等の垂直配向処理を施したパネルに於ける、二色性色素③と液晶分子④の配向状態を示す。電圧が印加されていない状態(a)では、液晶分子、二色性色素共に基板に対し垂直に配向する。この状態は着色の薄い O<sub>M</sub> 状態である。このパネルに電圧を印加すると、液晶は負の誘電異方性を持つため、第 1 図(b)に示すように基板に対し平行に配向する。この状態は着色した O<sub>M</sub> 状態である。

第 2 図に、このようにパネルに電圧を印加した際の透過率  $T$  と印加電圧  $V$  との関係を示す。透過率は電圧の増加と共に減少している。透過率変化のうち、10%まで変化した時の電圧を  $V_{10}$ 、90%まで変化した時の電圧を  $V_{90}$  とすれば、O<sub>M</sub> 時の駆動電圧は  $V_{90}$  より大きいことが望ましい。

ヘキシルカーボネート系液晶に比べ、 $V_{10}$ 、 $V_{90}$  に著しい低下が見られる。

第 2 表に該液晶組成物に含有される液晶及び化合物の融点  $T_m, p.$ 、液晶相から等方性液体に転移する転移温度  $T_c$  を示す。

第 2 表

液晶及び化合物	$T_m, p.$ (°C)	$T_c$ (°C)
$n\text{-C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	47	78
$n\text{-C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9$	41	71
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	35.5	74
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$	40	69.5
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ <small>CN OH</small>	80	-
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ <small>OH CN</small>	93	-
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{O}-n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ <small>OH OH</small>	58	-
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ <small>CN OH</small>	-	-

第 3 図に  $n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-n\text{-C}_7\text{H}_{15}$  の添加量を変えた時の  $V_{10}$ 、 $V_{90}$  の変化を示す。初添加

液晶は第3表に示すフェニルシクロヘキシルカーボネート系液晶である。

第 3 表

組 成 物	組成(重量%)
$n-C_6H_7-⑤-COO-⑥-O-C_2H_5$	13.63
$n-C_6H_7-⑤-COO-⑥-O-n-C_4H_9$	31.82
$n-C_6H_9-⑤-COO-⑥-O-C_2H_5$	26.37
$n-C_6H_{11}-⑤-COO-⑥-O-CH_3$	28.18

アルキル基の炭素数を変えた場合も第3図に示した  $n-C_6H_9-⑤-COO-⑥-OOC-n-C_7H_{15}$  の場合とほぼ同一の特性を得た。

また、10 Wt% 添加時の誘電異方性から外挿した添加物単体の誘電異方性は、いずれの炭素数の場合も  $\Delta\epsilon = \epsilon_{11} - \epsilon_{33} = 15$  程度であった。

第4表に、第1表の組成物の20℃と0℃に於ける応答速度を示す。印加電圧は第2図に於ける  $V_{sat}$ 、パネルのギャップはいずれも8μである。比較に示したのは第3表のフェニルシクロヘキシルカーボネート系液晶と低電圧駆動用のフェニル

テル系液晶である。本発明で用いた液晶組成物はフェニルシクロヘキシルカーボネート系、液晶の応答性を速くすることはできないまでも十分実用可能な値である。

第 4 表

液晶組成物	I ON		I OFF	
	20℃	0℃	20℃	0℃
本発明による 第1表の組成物	300	800	250	900
フェニルシクロヘキシル カーボネート系液晶	280	680	110	320
エステル系液晶	30	110	340	1600

単位 msec

また、ピッチPとパネルギャップd < p とするようにより光学活性物質、コレステリック液晶を添加することによって、コントラストの向上、 $V_{th}$ 、 $V_{sat}$ の低下が可能である。第1表の組成物に、光学活性物質としてB.D.H.社製CB-15を添加した場合の  $V_{th}$ 、 $V_{sat}$ の低下の様子を第4図に示す。

図中のパラメータはCB-15の添加重量%である。

このような優れた特性を有する液晶組成物は、新規な化合物  $R_1-⑤-COO-⑥-OOC-R_2$  もしくは、光学活性物質と、 $R_1-⑤-COO-⑥-OOC-R_2$  によって実現された。(  $R_1$  ,  $R_2$  は直鎖状アルキル基もしくはアルコキシ基 )

本発明によるゲスト-ホスト液晶表示装置は、低電圧駆動、十分な応答性、安定性を有するものであり、低電圧駆動が要求される時計、電卓等の表示装置に特に有効である。

図面の簡単な説明

第1図はパネルとパネル内の液晶分子、二色性色素の配向状態を示すものである。(a)は無電界状態、(b)は十分な電圧が印加された状態である。

- 1 . 2 . . . . . 垂直配向処理された透明電極ガラス基板
- 3 . . . . . 二色性色素分子
- 4 . . . . . 液晶分子

- 5 . . . . . 入射光
- 6 . . . . . 透過光

第2図は印加電圧と透過率との関係を示すものである。実線は第1表、破線は第3表の組成物のものである。尚、温度は20℃である。

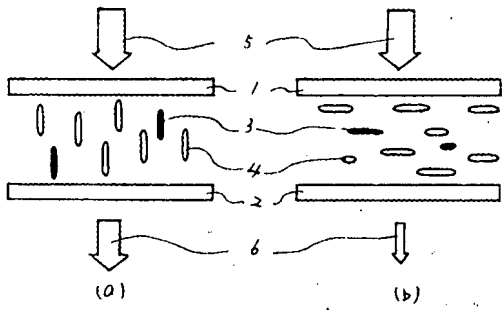
第3図は、フェニルシクロヘキシルカーボネート系液晶に  $n-C_6H_9-⑤-COO-⑥-OOC-n-C_7H_{15}$  を添加した際の  $V_{th}$ 、 $V_{sat}$ の変化を示す。縦軸は電圧、横軸は添加重量%である。

第4図は、第1表の液晶組成物にCB-15を添加していった場合の印加電圧-透過率特性の変化を示したものである。尚、矢印は電圧の掃引方向を表している。

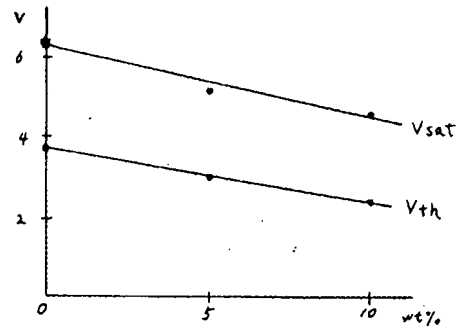
以 上

出願人 株式会社兼訪精工舎

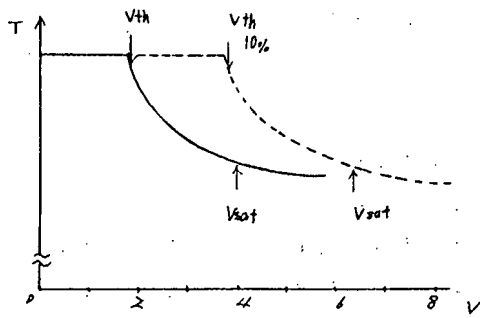
代理人 最 上 務



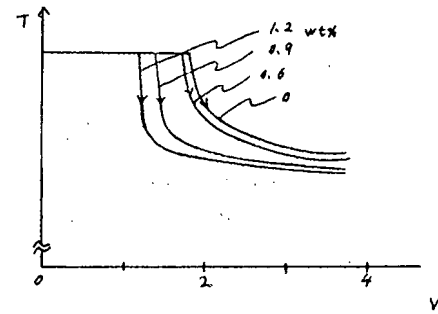
第 1 図



第 3 図



第 2 図



第 4 図